

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-97583

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04	R	7821-4G		
C 0 1 B 31/06		7003-4G		
C 2 3 C 16/26		7325-4K		
C 3 0 B 29/04	E	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-290724

(22)出願日 平成3年(1991)10月8日

(71)出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所
神奈川県厚木市長谷398番地

(72)発明者 角野 真也

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド膜作製方法

(57)【要約】

【目的】 本発明はダイヤモンド膜作製において、反応ガスの安全性および経済性を追求することを目的とするものである。

【構成】 通常は液体で存在しているOH基を含むアルコール類のみを用い、すなわち水素などで希釈せずに、ダイヤモンド膜を作製する方法を採用したものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ダイヤモンド膜を作製する方法において、反応ガスとしてOH基を含むアルコール類を用いる際に、水素を用いて希釈せずに、OH基を含むアルコール類のみを用いて合成されることを特徴とするダイヤモンド膜作製方法。

【請求項2】請求項1において、有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用いて成膜することを特徴とするダイヤモンド膜作製方法。

【請求項3】請求項1において、ダイヤモンド膜が合成される基体または基板が200℃以下であることを特徴とするダイヤモンド膜作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はダイヤモンド膜を、危険の少ない反応ガスを用いることによって作製する方法に関する。

【0002】本発明はダイヤモンド膜の低温合成に関する。

【0003】

【従来の技術】従来、ダイヤモンド膜を作製する際に、反応ガスとしては、炭素原子を含む原料ガスと該原料ガスを希釈する希釈ガスを混合したものが用いられている。また、前記混合ガスに酸素、ヘリウムなどの添加ガスを微量加えて用いることもある。

【0004】例えば、マイクロ波プラズマCVD（化学的気相成長法）装置を用いる場合においては、炭素原子を含む原料ガスとしてメタンを用いる際、水素で希釈することがダイヤモンド膜を作製する必要条件である。マイクロ波プラズマCVD装置は図1に示してあるように、反応ガスをマイクロ波（周波数が2.45GHz）によって励起することにより基板4上にダイヤモンド膜を合成する方法であり、ダイヤモンド膜が合成される際のメタン濃度は、0.5～1.5%である。ダイヤモンド膜の成膜速度はメタン濃度に対応して増加するが、質は逆に低下する。

【0005】マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド成膜では核発生とその後の成膜においてメタン濃度を変える方法が用いられることもあるが、該方法であってもメタン濃度は最大10%程度である。また、マイクロ波プラズマCVD法においては、ダイヤモンド膜合成における基体または基板の温度は700～900℃が適しており、該温度以下では析出物がないことさえあり、また該温度以上では非ダイヤモンド成分が増大し、黒鉛状になる。

【0006】他にダイヤモンド膜を形成する方法としては熱フィラメントCVD法がよく利用されている。該方法とは、例えば図2に示すように石英反応管1に反応性ガスをガス導入口2より流入し金属タングステン（またはタンタル）製フィラメント3に電流を流し該フィラ

2

ントを1500～3000℃に加熱し熱電子を放出させることによって基板4を700～1300℃に加熱する。化学反応により基体または基板4上にダイヤモンド膜を合成する方法である。この時、反応容器内の圧力は1～350Torrに維持されている。それゆえ、熱CVD法は安価で手軽に行うことができる方法である。本熱フィラメントCVD法においては、水素に対する原料ガス濃度は、通常0.5～2%である。また、酸素を添加ガスとして用いることにより成膜速度は向上することがわかっているが、水素に対する酸素濃度は0.5%程度が最適であり、それ以上になるとダイヤモンド膜が存在しなくなってくる。

【0007】以上のように、ダイヤモンド膜を合成する際、反応ガスとしてメタンなどの炭化水素ガスを用いると、水素で数%に希釈することが絶対に必要である。さらに、ダイヤモンド膜が合成される基体または基板は、700℃以上に加熱されなければならない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術では、炭素を含む原料ガス例えばメタン等は、爆発性の非常に高い水素により希釈することが絶対に必要であり、危険性が常に付きまとう。さらに、炭素を含む原料ガスとして炭化水素を用いるために、可燃性が常に存在している。

【0009】また、ダイヤモンド膜が合成される基体または基板の温度は700℃以上と高く、耐熱性の低い低融点の物質上にダイヤモンド膜を合成することは非常に困難であり、さらに、高温における成膜では基体または基板を取り出した際の冷却により、ダイヤモンド膜にひびが生じ剥離の原因になる可能性がある。

【0010】

【問題を解決するための手段】そこで我々は十分な安全性を考慮するために鋭利研究を重ねてきた結果、可燃性の強い炭化水素を用いる必要なしにダイヤモンド膜を合成することが可能である方法を発明した。すなわち、反応ガスとしてOH基を含むアルコール類を用いることによって、ダイヤモンド膜が合成されることがわかった。さらに、鋭利研究を重ねた結果、アルコール類を反応ガスとして用いるのであれば、水素で希釈せずとも膜質の良いダイヤモンド膜を作成することができることがわかった。このようにアルコール類100%でダイヤモンド膜が成膜できるので、原料ガスが非常に安価にたやすく手に入る方法によってダイヤモンド膜を合成することが可能になった。

【0011】上記のOH基を含むアルコールのみを用いてダイヤモンド膜を合成する方法においては、有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用いた場合に、最も効果が顕著に現れる。すなわち、有磁場マイクロ波CVD法は1Torr以下の減圧で行う方法であり、液体原料が気化されやすい条件になっているからである。有磁場マイクロ波プラズマCVD装置の概略図を図3に示す。磁

場コイル7による磁界とマイクロ波導波管6から反応室に導入されたマイクロ波の相互作用を利用してガス導入口2より流入される反応性ガスを効率よく励起し、基板4上にダイヤモンドを含む炭素膜またはダイヤモンド膜を形成する。基板4は基板保持板を加熱することにより外部コントロールされている。また、浮遊電界8を基板4に加えることもできる。反応ガスとしてはメタン、一酸化炭素、エチレン、メタノール、エタノールなどの通常において気体または液体の炭化水素を水素で希釈したガスが用いられている。また、水、二酸化炭素、酸素を

【0012】本ダイヤモンド成膜においては、液体原料100%を用いてダイヤモンド合成を行うが、この際、バブリングをすることなしに加熱などの方法により液体をガス化しなければならない。また、液体タンク内を減圧にすることにより発生する蒸気圧を用いて反応室に一定量ガスを送り出すことも、原料液体の蒸気圧によっては可能である。

【0013】

【実施例】

「実施例1」本実施例においては、図3で示した有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用いてダイヤモンド膜の成膜を行った。該方法では1 Torr以下で成膜を行うことができるので、液体をガス化するには有利な方法である。以下に成膜条件を示す。基板はφ100mmのSiウェハを用いた。原料ガスとしてメタノール100ccmを用いた。反応圧力は 2.0×10^{-1} Torr、基板温度は800℃、処理時間は4hr、マイクロ波(2.45GHz)出力3kW、最大磁場強度2kGauss。膜厚の測定は、成膜の際にSiウェハ上にマスキング用のダミーSiウェハを置き、成膜された部分とマスクにより成膜されなかった部分の段差により行った。

【0014】上記条件で成膜した結果、膜厚はおよそ3μmであった。すなわち、成膜速度はおよそ0.75μm/hrであった。

【0015】図4にφ100mmSiウェハの中心部分に成膜された膜の膜質をラマン分光法で測定した結果を示す。1550 cm^{-1} 付近にアモルファス状炭素膜のブロードなピークが存在しているが、1333 cm^{-1} にダイヤモンドの鋭いピークを確認することができ、ダイヤモンド膜が成膜されたことがわかる。

【0016】「実施例2」本実施例においては、実施例1と同様の有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用いてダイヤモンド膜成膜を行った。但し、本実験では基板を冷却することにより、基板温度を100℃とした。その他の条件は実施例1と同様であり、原料ガスとしてメタノール100ccmを用いた。反応圧力は 2.0×10^{-1} Torr、処理時間は10hr、マイクロ波(2.45GHz)出力3kW、最大磁場強度2kGauss

とした。

【0017】成膜された膜のラマン分光の結果を図5に示す。アモルファス状のピークがほとんど見られなくなっており膜質の良いダイヤモンド膜であることがわかる。

【0018】段差測定により膜厚を測定するとおよそ1μm、成膜速度はおよそ0.1μm/hrであった。従来、800℃前後の高温で成膜を行うと、実施例1に示すように成膜速度が0.5~0.8μmであるので、基板温度を低温にすることにより膜質は向上するが、成膜速度は減少することがわかる。しかし、従来の高温成膜において見られることのあったダイヤモンド膜の剥離現象はほとんど見られることは無くなった。

【0019】「実施例3」本実施例においては、磁場を用いないマイクロ波プラズマCVD装置を用いてダイヤモンド膜の合成を行った。該マイクロ波プラズマCVD装置の概略図を図1に示す。磁場を用いていないため非常に簡易な装置になっており、安価である。しかしながら、有磁場マイクロ波プラズマCVD法とは違い、ダイヤモンド膜を均一に合成することができる大きさはφ1cm程度と非常に小さい。しかし、機械的な工夫、例えば、基板保持台を移動させながら成膜する等の方法を行うことにより大面積上にダイヤモンド膜を合成することは可能になる。また、流量コントローラとして微差圧仕様のものを用いることにより、反応圧力が10Torr以上と高くても安定に原料ガスを供給できる。

【0020】以下に本実施例における成膜条件を示す。反応ガスとしてメタノール100ccm、マイクロ波(2.45GHz)出力600W、基板はφ2cmのSiウェハ、基板温度750~850℃、処理時間4hrとした。

【0021】段差測定により、膜厚を測定すると、およそ2.5μmであり、成膜速度はおよそ0.6μm/hrであった。前記した膜厚は最大膜厚部分であり、膜厚のばらつきは±50%程度であった。

【0022】さらに、最大膜厚部分のラマン分光の結果を図6に示す。アモルファス状炭素膜のラマンピークが顕著であり、あまり膜質の良いダイヤモンド膜ではないが1333 cm^{-1} 付近にピークが見られるためダイヤモンド成分が膜中に含まれていることが確認でき、この方法でもダイヤモンド膜の作製が可能であることを示した。

【0023】

【発明の効果】本発明を用いることによって、爆発性の高い水素を用いることなく、さらに可燃性の強い炭化水素ガスを用いることなく、ダイヤモンド膜を作製することができるようになった。また、反応ガスとして通常では液体である材料を用いるため高圧ポンプなどを用いる必要がなく安全である。さらに、排気ガスの処理も従来水素で希釈していた時より、簡便な方法で行うことがで

5

きるようになった。その上、低級アルコールは非常に安価なため、ダイヤモンド膜を安価な原料で合成できるようになった。

【0024】基板の温度が低温でもダイヤモンド膜が合成されるようになったため、低融点の金属等耐熱性の低い基体または基板上にダイヤモンド膜を合成することができるように、さらに熱膨張率が高いためにダイヤモンド膜が剥離していた基板上にも剥離せずにダイヤモンド膜を合成できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】マイクロ波プラズマCVD装置の概略図を示す。

【図2】熱フィラメントCVD装置の概略図を示す。

【図3】有磁場マイクロ波プラズマCVD装置の概略図を示す。

【図4】有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用い

6

て、基板温度800℃で成膜したダイヤモンド膜のラマンスペクトルを示す。

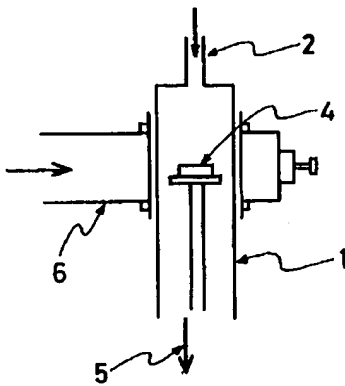
【図5】有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用いて、基板温度100℃で成膜したダイヤモンド膜のラマンスペクトルを示す。

【図6】マイクロ波プラズマCVD装置を用いて成膜したダイヤモンド膜のラマンスペクトルを示す。

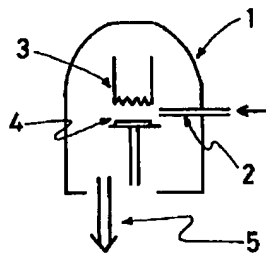
【符号の説明】

- 1 石英反応管
- 2 ガス導入口
- 3 フィラメント
- 4 基板
- 5 排気
- 6 マイクロ波導波管
- 7 磁場コイル
- 8 浮遊電位

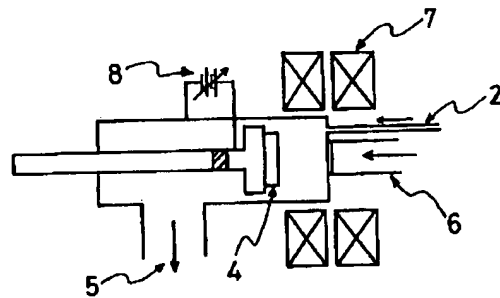
【図1】



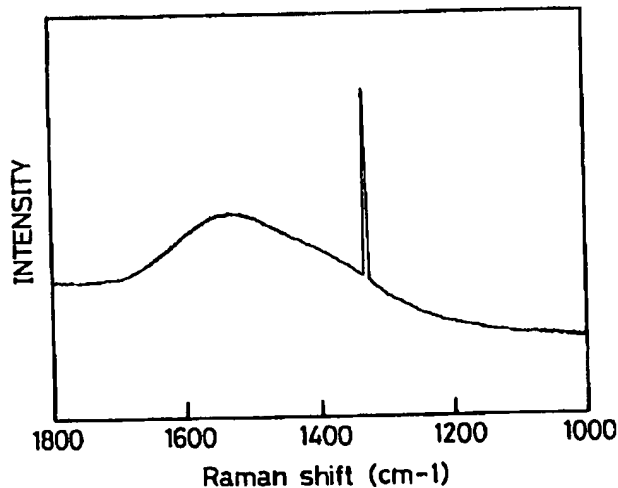
【図2】



【図3】



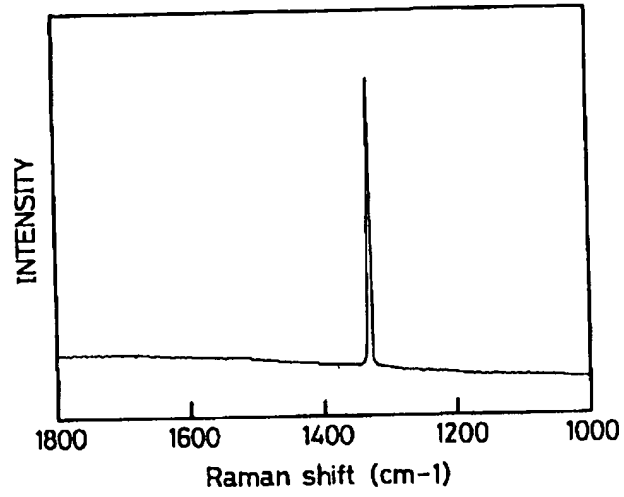
【図4】



(5)

特開平5-97583

【図5】



【図6】

